生態環境計測学　2014.10.10 の質問･補足

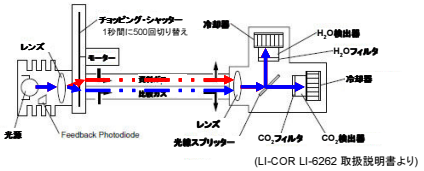
回答者　：　植山

1. 赤外線ガス分析計の原理について：1) 資料セルと比較セルの役割, 2) 光線スプリッタ, 3) 光源の色温度が 1250 K に維持されている理由, 4) CO_2/H_2O 検出器の役割

[Answer]

赤外線ガス分析計は、ランベルト・ベールの法則（1 式）に基づき、赤外線の吸光度から対象空気の濃度を計測する機器である。

$$\log(I_1/I_0) = \varepsilon c l \qquad (1)$$



(LI-COR LI-6262 取扱説明書より)

図 1. LI-6262 赤外線 CO_2/H_2O 分析計 (LI-6262 マニュアルより)

ここで、媒質に入射する前の光の放射照度（I_0）、媒質中を距離 l 移動した後の光の強度（I_1）、:モル吸光係数（ε）、媒質のモル濃度（c）、セル長（l）である。分析計は、光源から赤外線を出し、セル通過後の赤外線の量を検出器(lead selenide solid state device)で計測することで、赤外線の減衰量を測定している。即ち、赤外線ガス分析計では、I_0、ε、l が既知であるため、I_1 を計測することで、c を算出する。ここで、セルとはガス分析のために赤外線が通過する部分をあらわす。

Li-Cor 社の Li-6262 では、CO_2 と水蒸気を同時に計測するために、光源から照射されセルを通過した赤外線は、光線スプリッタによって二方向に分けられる。分けられた赤外線の一つは、CO_2 計測のための 4.26 μ m のフィルタを通過して CO_2 検出器に送られ、もう一方は、2.59 μ m のフィルタを通過して H_2O 検出器に送られる。LI-6262 では、赤外線のセル中での反射率を高め、曇りを防ぐためにセルが金でコーティングされている。

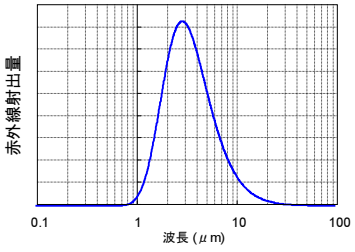


図 2. 表面温度 1250 K の物体から射出される赤外線放出スペクトル

光源のフォトダイオードの色温度は、1250 K に維持されている。物体から射出される赤外線のピーク波長（赤外線強度が最大となる波長）は、物体の温度により変化する。ここで、ウィーンの変異則を用いて 1250 K の表面温度において赤外線射出量が最大となる波長を計算すると 2.94 μ m となり、CO_2 の吸収帯である 4.26 μ m 付近の波長となっていることがわかる (図 2)。

光源からの赤外線の射出量を厳密に調整することは難しいため、検出器で正しく赤外線量を計測したとしても光源からの赤外線量のふらつきが計測誤差になりうる。この問題を解決

するために、Li-6262 では、資料セルと比較セルの 2 つのセルを持つ。資料セルには分析対象とする空気が流され、比較セルには CO_2 と H_2O が含まれていない空気が流される。実際の CO_2 と H_2O 濃度は、資料セルと比較セルの分析結果の差から算出される。

比較セルには CO_2/H_2O 濃度が 0 ppm のガス（N_2 ガスなどがよく用いられる）が流されることが多いが、資料セルへの配管内に過マンガン酸カリウムとソーダライムを取り付けることで CO_2/H_2O を除去して比較セル中の CO_2/H_2O 濃度を 0 ppm を作り出す場合もある。比較セル中のガスの CO_2/H_2O 濃度は任意の濃度でよいと思われるが、特別な理由がない場合は 0 ppm 以外の濃度のガスが流されることはない。

赤外線ガス分析計で計測される濃度は、セル体積中に占める CO_2/H_2O のモル数である。

$$PV = nRT$$
$$n/V = P/RT \qquad (2)$$

ここで、P、V、n、R、T はそれぞれ、セル内気圧、セル体積、CO_2（あるいは H_2O）のモル数、セル内温度を表す。2 式から、計測される n/V は n が一定であってもセル内気圧やセル内温度により変化することがわかる。分析計では、T を一定とするような工夫がなされているが、T や P が変動すると誤差要因となりえることに注意が必要である。ただし、T や P を正確に評価することができれば 2 式により後で計測値を補正することもできる。

参考文献：

LI-COR, 1996: LI-6262 CO_2/H_2OAnalyzer instruction manual.

アイ・アール・システム HP：http://www.irsystem.com/application/sensor/ndir.html

2. オープンパス型赤外線ガス分析計を使用する利点

[Answer]

オープンパス型ガス分析計は、セルが大気に露出しているためクローズドパス型分析計と比べて高速に応答する。そのため、渦相関法に代表される高い応答性が必要とされる計測法において誤差が少ないとされている。また、クローズドパス型分析計では外気をポンプにより吸引する必要があるが、オープンパス型分析計ではポンプを必要としないため、計測システムを省電力化できるといった利点がある。

3. ランベルト・ベールの法則の導出方法

[Answer]

以下の Web site に記載がありますので、参考にしてください。

参考ホームページ：

茶山健二, 2013: 環境計測のための機器分析法.

http://kccn.konan-u.ac.jp/chemistry/ia/contents_02/06.html

4. 吸光分光法の計測精度を向上させる方法に関して説明がほしい。

[Answer]

光吸収により物質の濃度を計測する吸光分光法は、対象とする気体の濃度が極めて微量である場合、感度の問題から求められる精度が得られないことがある。吸光分光法による光の減衰率は、下記の式の通り光路長に依存するため、光路長を長くとることができれば、左辺での光の減衰率、即ち感度を高めることができる。

$$\log\left(I_1/I_0\right)=\varepsilon c l$$

I_0 は媒質に入射する前の光の放射照度、I_1 は媒質中を距離 L 移動したときの光の強度 、ε はモル吸光係数、c は媒質のモル濃度、l は光路長を表す。光路長を長くするために、セル内に 2 つの凹面鏡を使って何千回も光を反射させて実効的な航路を数 km にまで長くする技術が実用化された（例えば、Cavity Ring-Down Spectrocopy, CRDS; Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy, OA-ICOS）。

水蒸気など他の気体の影響を受けると測定精度は悪くなる。これについては、干渉となりえる気体（例えば、水蒸気）を同時に計測しておくことで、その影響を考慮することができる。また、赤外光源よって照射される赤外線は広い波長を含んでいることから、レーザー等の波長選択制が高い素子を光源に使えば、対象とする気体の吸収波長帯のみを計測でき、他の気体の影響を低減させることができる。

参考文献：

川崎昌博・江波進一, (2005) キャビティーリングダウン分光法による微量物質検出, レーザー研究, 34, 1-6.

5. 長波放射と短波放射とは何か？また、熱収支式関する補足がほしい。

[Answer]

全ての物体は、その表面温度に応じた波長の電磁波を射出している。高温な物体ほどより波長の短い電磁波を射出するため、表面温度が約 5800K の太陽からは短い波長の電磁波、表面温度が約 287K の地球からは長い波長の電磁波が射出される (図 3)。このとき、太陽から射出される電磁波を短波放射、地球から射出される電磁波を長波放射とよぶ。地表面における熱収支は、短波放射(*S*)と長波放射(*L*)の収支として以下のように表すことが出来る。

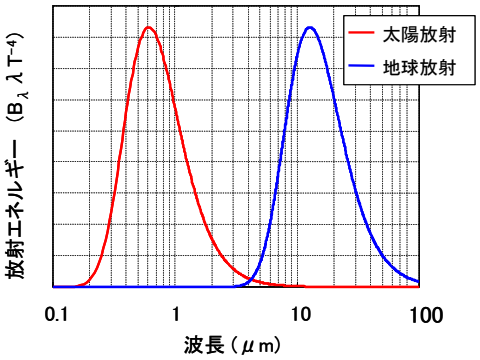


図 3 プランクの式による規格化された太陽放射と地球放射

$$
\begin{aligned}
Rn &= S\downarrow - S\uparrow + L\downarrow - L\uparrow \\
&= (1 - ref)S\downarrow + L\downarrow - L\uparrow \\
&\cong H + lE + G
\end{aligned}
$$

ここで、*Rn* は純放射量(W m^{-2})、*ref* は地表面の反射率、↓は下向き、↑は上向きを表す。また、*H* は顕熱フラックス(W m^{-2})、*lE* は潜熱フラックス(W m^{-2})、*G* は地中熱流量(W m^{-2})を表す。上記の熱収支式は、短波放射、長波放射の収支として受け取った純放射量が、顕熱フラックス、潜熱フラックス、地中熱流量に分配されることを表す。ここで、W = J s^{-1} であるので、これらのエネルギーフラックスは、1 秒間に 1 m^2 の面積から放出されるエネルギーをジュールで表したものである。

講義ではアラスカの森林を例にエネルギー収支を説明したが、他の陸上生態系においても同様にエネルギー交換が起こっている。ただし、生態系のタイプや成立している場所によりエネルギー収支の形態はさまざまであり、例えば、積雪がほとんど無い大阪近郊の森林においては冬季において積雪に伴うアルベドの上昇はない。ただし、落葉広葉樹であれば展葉、落葉や、樹木の生育に伴いアルベドは変化する。

5. 温室効果気体観測衛星の「いぶき」に関して説明がほしい。

[Answer]

GOSAT（Greenhouse gases Observing SATellite, 愛称「いぶき」）とは、温室効果気体である CO_2 と CH_4 の濃度観測するために 2009 年に宇宙航空研究開発機構（JAXA）が打ち上げた人工衛星である。GOSAT では、FTS（Fourier Transform Spectrometer）とよばれるセンサーを使

用して、地球表面や大気からの赤外線放射のスペクトルを観測し、CO_2 と CH_4 の吸光スペクトル帯の赤外線吸収量から、大気中の濃度を評価する。

参考ホームページ：

GOSAT Project ホームページ：http://www.gosat.nies.go.jp/index.html

6. 海上の CO_2 濃度測定に関して補足してほしい。

[Answer]

海洋における CO_2 濃度は、海洋気象観測船や自動観測ブイを用いて実施されている。観測船の航路やブイの設置場所については、海流や緯度的特性を考慮したうえで実施されていると思われる。

参考ホームページ：

気象庁：http://www.data.jma.go.jp/kaiyou/db/vessel_obs/description/index.html

7. 潜熱は水を蒸発させるのにつかわれるエネルギーと説明があったが、雪や氷などの個体の相変化も潜熱で取り扱うべきでは？

[Answer]

潜熱エネルギーとは、水の相変化にともなうエネルギーである。ゆえに、固相、液相、気相のどの層からどの層への相変化であっても、相変化によって生じる（消散する）エネルギーは潜熱エネルギーである。

例えば、昇華は、液体の相を経由しない固体から気体への相変化のことである。図 4 は水の相変化を表した模式図である。温度が三重点（気体、液体、固体が共存する状態; 温度 0.01℃, 水蒸気圧 6.108 hPa）以下の場合、雪面が純放射としてエネルギーを受けとると、顕熱フラックス、地中熱流量として使用されなかったエネルギーは、雪が液体を経由せずに水蒸気となるためのエネルギーとして使用される。この時、昇華に要する気化熱（昇華熱）は、融解熱と気化熱の合計として表される。

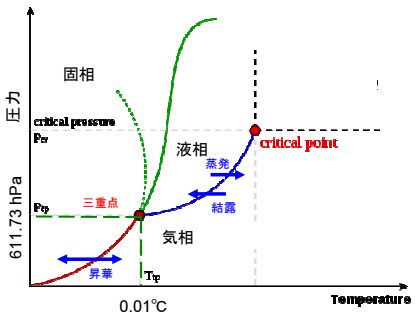


図 4 水の相変化 (Wikipedia)

参考文献：

Wikipedia 「昇華（化学）」「三重点」

日本農業気象学会編, 1997: 新編 農業気象学用語解説集―生物生産と環境の科学―, 313pp.
「昇華」、「三重点」